

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-160839

(P2003-160839A)

(43)公開日 平成15年6月6日(2003.6.6)

(51)Int.Cl'	識別記号	F I	テ-ヨ-ト(参考)
C 22 C 38/00	3 0 2	C 22 C 38/00	3 0 2 Z
38/44		38/44	
38/54		38/54	

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全10頁)

(21)出願番号 特願2001-357294(P2001-357294)

(22)出願日 平成13年11月22日(2001.11.22)

特許法第30条第1項適用申請有り 2001年5月25日発行
の日経産業新聞に掲載

(71)出願人 000232793

日本冶金工業株式会社

東京都中央区京橋1丁目5番8号

(72)発明者 小林 裕

神奈川県大和市福田1853-7

(72)発明者 谷内 俊彦

神奈川県横浜市戸塚区品濃町563-8

(72)発明者 中尾 喜有

神奈川県川崎市川崎区江川2-10-4

(74)代理人 100089406

弁理士 田中 宏 (外1名)

(54)【発明の名称】 食品プラント用ステンレス鋼

(57)【要約】 (修正有)

【課題】食品プラントに適したステンレスを提供する。
【解決手段】C≤0.05wt%、0.01wt%≤S
i≤0.25wt%、Mn≤0.40wt%、P≤0.040wt%、S≤0.003wt%以下、Ni≤4.0wt%、16.0wt%≤Cr≤26.0wt%、2.0wt%≤Mo≤8.0wt%、0.005wt%≤Al≤0.100wt%、0.10wt%≤N≤0.30wt%、Mg≤0.0005wt%以下、Ca≤0.0010wt%、0.001wt%≤B≤0.010wt%を含有し、残部はFeおよび不可避的不純物からなり、下記を満足し、酸化物系介在物中のCaO+MgOの比率を20%以下にする。Cr+3.3Mo+2.0N≥38 (1) Si+Al-100(Ca+Mg)≥0 (2)

【効果】腐食性の有機酸と高濃度塩分を含有する食品プラント用として優れた耐食性を有するステンレス鋼を得ることができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 C : 0. 05 wt%以下、Si : 0. 01 wt%≤Si≤0. 25 wt%、Mn : 0. 40 wt%以下、P : 0. 040 wt%以下、S : 0. 003 wt%以下、Ni : 40. 0 wt%以下、16. 0 wt%≤Cr≤26. 0 wt%、2. 0 wt%≤Mo≤8. 0 wt%、0. 005 wt%≤Al≤0. 100 wt%、0. 10 wt%≤N≤0. 30 wt%、Mg : 0. 0005 wt%以下、Ca : 0. 0010 wt%以下で、残部はFeおよび不可避的不純物からなり、且つ、下記を満たし、有機酸と塩分を含有する環境下で使用されることを特徴とするステンレス鋼。

$$Cr + 3. 3Mo + 20N \geq 38 \quad (1)$$

(式中Cr、Mo、Nは各成分の含有量(wt%)を示す)

【請求項2】 C : 0. 05 wt%以下、Si : 0. 01 wt%≤Si≤0. 25 wt%、Mn : 0. 40 wt%以下、P : 0. 040 wt%以下、S : 0. 003 wt%以下、15. 0 wt%≤Ni≤40. 0 wt%、16. 0 wt%≤Cr≤26. 0 wt%、2. 0 wt%≤Mo≤8. 0 wt%、0. 005 wt%≤Al≤0. 100 wt%、0. 10 wt%≤N≤0. 30 wt%で、残部はFeおよび不可避的不純物からなり、且つ、下記(1)式を満たし、有機酸と塩分を含有する環境下で使用されることを特徴とするオーステナイトステンレス鋼。

$$Cr + 3. 3Mo + 20N \geq 38 \quad (1)$$

(式中Cr、Mo、Nは各成分の含有量(wt%)を示す)

【請求項3】 上記有機酸は、アミノ酸及び、クエン酸、酢酸、乳酸の1種または2種以上を含むものであることを特徴とする請求項1又は2に記載のステンレス鋼。

【請求項4】 C : 0. 05 wt%以下、Si : 0. 01 wt%≤Si≤0. 25 wt%、Mn : 0. 40 wt%以下、P : 0. 040 wt%以下、S : 0. 003 wt%以下、Ni : 40. 0 wt%以下、16. 0 wt%≤Cr≤26. 0 wt%、2. 0 wt%≤Mo≤8. 0 wt%、0. 005 wt%≤Al≤0. 100 wt%、0. 10 wt%≤N≤0. 30 wt%、Mg : 0. 0005 wt%以下、Ca : 0. 0010 wt%以下で、残部はFeおよび不可避的不純物からなり、且つ、下記(1)式を満足することを特徴とする食品プラント用ステンレス鋼。

$$Cr + 3. 3Mo + 20N \geq 38 \quad (1)$$

(式中Cr、Mo、Nは各成分の含有量(wt%)を示す)

【請求項5】 C : 0. 05 wt%以下、Si : 0. 01 wt%≤Si≤0. 25 wt%、Mn : 0. 40 wt%以下、P : 0. 040 wt%以下、S : 0. 003 wt%

10 以下、15. 0 wt%≤Ni≤40. 0 wt%、16. 0 wt%≤Cr≤26. 0 wt%、2. 0 wt%≤Mo≤8. 0 wt%、0. 005 wt%≤Al≤0. 100 wt%、0. 10 wt%≤N≤0. 30 wt%で、残部はFeおよび不可避的不純物からなり、且つ、下記(1)式を満足することを特徴とする食品プラント用オーステナイトステンレス鋼。

$$Cr + 3. 3Mo + 20N \geq 38 \quad (1)$$

(式中Cr、Mo、Nは各成分の含有量(wt%)を示す)

【請求項6】 上記ステンレス鋼は、下記(2)式を満たし、かつ、鋼中酸化物系介在物中のCaO+MgOの重量比率を20%以下にすることを特徴とする請求項1～5記載のオーステナイトステンレス鋼。

$$Si + Al - 100 (Ca + Mg) \geq 0 \quad (2)$$

(式中Si、Al、Ca、Mgは各成分の含有量(wt%)を示す)

【請求項7】 上記ステンレス鋼は醤油製造プラント又は食酢製造プラントに用いられることを特徴とする請求項1～6に記載のステンレス鋼。

【請求項8】 0. 01 wt%≤Cu≤1. 0 wt%、0. 01≤W≤1. 0 wt%、0. 01≤Co≤1. 0 wt%のうち1種または2種以上をさらに含有することを特徴とする請求項1～7に記載のステンレス鋼。

【請求項9】 0. 001 wt%≤B≤0. 010 wt%を含有することを特徴とする請求項1～8に記載のステンレス鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、耐すきま腐食性や耐応力腐食割れ性に優れ、食品製造プラント、特に製造過程においてアミノ酸やクエン酸、酢酸等の有機酸が生成し、且つ含有食塩濃度が高い食品プラント、特に醤油製造プラントに好適なステンレス鋼に関するものである。

【0002】

【従来技術】従来から食品の製造プラントには、取り扱う食品の含有成分や温度などの操業条件によって、ステンレス鋼や無機または有機被覆鋼、あるいはFRP等が使い分けられているが、近年メンテナンスのし易さや維持コストの低減、更には洗浄性の観点からステンレス鋼の使用が増えつつある。通常、清涼飲料水やビール、あるいは牛乳等の食品製造プラントにおいてはSUS304やSUS316等の汎用ステンレス鋼が多く使用されており、特に腐食による漏れなどの重大な問題は生じていない。また塩分を含む食品においても、常温付近の使用ならば孔食やすきま腐食、あるいは応力腐食割れ等の局部腐食の懸念は少なく、十分に使用に耐えている。しかしながら、例えば塩分を多量に含む醤油等の調味料を製造する場合、常温においてもSUS304やSUS3

16では著しい局部腐食が発生し、耐食性が不充分であることが多い。また上記ステンレス鋼より耐食性の高いSUS329系ステンレス鋼では、局部腐食の発生する可能性は少なくなるが、それでも常温より温度が上昇した場合、すきま腐食や溶接部の応力腐食割れが生じる懸念があるので、その使用は制限される。従ってこのような特殊な環境になる醤油製造プラントでは、ステンレス鋼を用いずに無機または有機被覆鋼、あるいはFRP、更にはステンレス鋼より高価なニッケル基合金やチタン等を使用せざるを得ないのが実情である。

(0003)

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、その目的は食品製造プラント、特に発酵過程において有機酸が生成し、且つ高濃度食塩を含有する醤油製造プラント又は食酢製造プラントに適するステンレス鋼を提供することである。

(0004)

【課題を解決するための手段】本発明者らは、食品製造プラント、特に塩分を多量に含有する醤油等の調味料など発酵過程を含む食品の製造プラントに適するステンレス鋼について種々検討した結果、発酵過程においてアミノ酸や、クエン酸、乳酸等の有機酸が生成する場合、これがステンレス鋼の腐食、特にすきま腐食や応力腐食割れを加速させることが判明した。ステンレス鋼の腐食が有機酸によって加速するメカニズムとして、発酵過程で生じるアミノ酸は還元剤として作用し、ステンレス鋼に耐食性を付与している表面不働態皮膜を劣化させる一方、クエン酸、乳酸等はキレートとしてステンレス鋼表面に作用し、表面不働態皮膜に覆われていない水溶性のCaO、MgOといった鋼中酸化物系介在物の溶解を促進してすきま腐食や応力腐食割れの起点となり、耐食性を劣化させるとの知見を得た。そこで有機酸が存在する高濃度食塩含有環境においてステンレス鋼表面の不働態皮膜及びその下地金属の耐食性向上させるために下記(1)に示す式を満足することが第一に必要であることが判明した。

$$\text{Cr} + 3 \cdot \text{Mo} + 2 \cdot \text{ON} \geq 38 \quad (1)$$

(式中C r、Mo、Nは各成分の含有量(wt%)を示す)

更にステンレス鋼の介在物中に含まれるCaO、MgOを低減させ、その組成をSiO₂やAl₂O₃主体とする有機酸含有高濃度食塩含有環境で耐食性が向上することが判明した。即ち、実験結果により下記(2)式を満足し、

$$Si + Al = 100 \quad (Ca + Mg) \geq 0 \quad (2)$$

且つ、介在物中のCaO+MgO重量比率が20%以下であることによってステンレス鋼に主要な腐食であるすきま腐食や応力腐食割れの発生が抑えられることが明らかになり、本発明を完成したものである。

〔0005〕本発明の第1の発明における要旨は、C：

0. 05 wt%以下、: 0. 01 wt% ≤ Si ≤ 0. 25 wt%, Mn: 0. 40 wt%以下、P: 0. 040 wt%以下、S: 0. 003 wt%以下、Ni: 40. 0 wt%以下、16. 0 wt% ≤ Cr ≤ 26. 0 wt%、2. 0 wt% ≤ Mo ≤ 8. 0 wt%、0. 005 wt% ≤ Al ≤ 0. 100 wt%、0. 10 wt% ≤ N ≤ 0. 30 wt%、Mg: 0. 0005 wt%以下、Ca: 0. 0010 wt%以下で、残部はFeおよび不可避的不純物からなり、且つ、下記(1)

10 Cr + 3. 3Mo + 20N ≥ 38 (1)
 (式中Cr、Mo、Nは各成分の含有量(wt%)を示す)を満たし、有機酸と塩分を含有する環境下で使用されることを特徴とするステンレス鋼であり、本発明の第2の発明における要旨は、C: 0. 05 wt%以下、: 0. 01 wt% ≤ Si ≤ 0. 25 wt%、Mn: 0. 40 wt%以下、P: 0. 040 wt%以下、S: 0. 003 wt%以下、15. 0 wt% ≤ Ni ≤ 40. 0 wt%、16. 0 wt% ≤ Cr ≤ 26. 0 wt%、2. 0 wt% ≤ Mo ≤ 8. 0 wt%、0. 005 wt% ≤ Al ≤ 0. 100 wt%、0. 10 wt% ≤ N ≤ 0. 30 wt%で、残部はFeおよび不可避的不純物からなり、且つ、下記(1)式

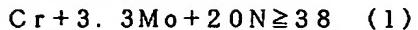
20 Cr + 3. 3Mo + 20N ≥ 38 (1)
 (式中Cr、Mo、Nは各成分の含有量(wt%)を示す)を満たし、有機酸と塩分を含有する環境下で使用されることを特徴とするオーステナイトステンレス鋼であり、本発明の第3の発明における要旨は、上記有機酸が、アミノ酸及び、クエン酸、酢酸、乳酸の1種または2種以上を含むものであることを特徴とする第1の発明

30 又は第2の発明に記載のステンレス鋼であり、本発明の第4の発明における要旨は、C: 0. 05 wt%以下、: 0. 01 wt% ≤ Si ≤ 0. 25 wt%、Mn: 0. 40 wt%以下、P: 0. 040 wt%以下、S: 0. 003 wt%以下、Ni: 40. 0 wt%以下、16. 0 wt% ≤ Cr ≤ 26. 0 wt%、2. 0 wt% ≤ Mo ≤ 8. 0 wt%、0. 005 wt% ≤ Al ≤ 0. 100 wt%、0. 10 wt% ≤ N ≤ 0. 30 wt%、Mg: 0. 0005 wt%以下、Ca: 0. 0010 wt%以下で、残部はFeおよび不可避的不純物からなり、且つ、下記(1)式

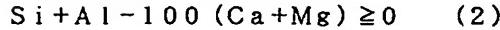
40 Cr + 3. 3Mo + 20N ≥ 38 (1)
 (式中Cr、Mo、Nは各成分の含有量(wt%)を示す)を満足することを特徴とする食品プラント用ステンレス鋼であり、本発明の第5の発明における要旨は、C: 0. 05 wt%以下、: 0. 01 wt% ≤ Si ≤ 0. 25 wt%、Mn: 0. 40 wt%以下、P: 0. 040 wt%以下、S: 0. 003 wt%以下、15. 0 wt% ≤ Ni ≤ 40. 0 wt%、16. 0 wt% ≤ Cr ≤ 26. 0 wt%、2. 0 wt% ≤ Mo ≤ 8. 0 wt%、0. 005 wt% ≤ Al ≤ 0. 100 wt%、0. 10 wt% ≤ N ≤ 0. 30 wt%で、残部はFeおよび不可避的不純物からなり、且つ、下記(1)式

50 Cr + 3. 3Mo + 20N ≥ 38 (1)
 (式中Cr、Mo、Nは各成分の含有量(wt%)を示す)を満足することを特徴とする食品プラント用ステンレス鋼であり、本発明の第5の発明における要旨は、C: 0. 05 wt%以下、: 0. 01 wt% ≤ Si ≤ 0. 25 wt%、Mn: 0. 40 wt%以下、P: 0. 040 wt%以下、S: 0. 003 wt%以下、15. 0 wt% ≤ Ni ≤ 40. 0 wt%、16. 0 wt% ≤ Cr ≤ 26. 0 wt%、2. 0 wt% ≤ Mo ≤ 8. 0 wt%、0. 005 wt% ≤ Al ≤ 0. 100 wt%、0. 10 wt% ≤ N ≤ 0. 30 wt%で、残部はFeおよび不可避的不純物からなり、且つ、下記(1)式

$10 \text{ wt\%} \leq N \leq 0.30 \text{ wt\%}$ で、残部は Fe および不可避の不純物からなり、且つ、下記(1)式

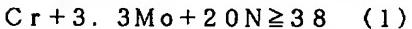


(式中 Cr, Mo, N は各成分の含有量 (wt%) を示す) を満足するすることを特徴とする食品プラント用オーステナイトステンレス鋼であり、本発明の第 6 の発明における要旨は、上記ステンレス鋼が、下記(2)式



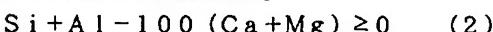
(式中 Si, Al, Ca, Mg は各成分の含有量 (wt%) を示す) を満たし、かつ、鋼中酸化物系介在物中の $\text{CaO} + \text{MgO}$ の重量比率を 20% 以下にすることを特徴とする上記第 1 の発明～第 5 の発明に記載のオーステナイトステンレス鋼であり、本発明の第 7 の発明における要旨は、上記ステンレス鋼が醤油製造プラント又は食酢製造プラントに用いられることを特徴とする上記第 1 の発明～第 6 の発明に記載のステンレス鋼であり、本発明の第 8 の発明における要旨は、 $0.01 \text{ wt\%} \leq \text{Cu} \leq 1.0 \text{ wt\%}$, $0.01 \leq \text{W} \leq 1.0 \text{ wt\%}$, $0.01 \leq \text{Co} \leq 1.0 \text{ wt\%}$ のうち 1 種または 2 種以上をさらに含有することを特徴とする上記第 1 の発明～第 7 の発明に記載のステンレス鋼であり、本発明の第 9 の発明における要旨は、 $0.001 \text{ wt\%} \leq \text{B} \leq 0.010 \text{ wt\%}$ を含有することを特徴とする上記第 1 の発明～第 8 の発明に記載のステンレス鋼である。

[0006] C : 0.05 wt% 以下, : 0.01 wt% $\leq \text{Si} \leq 0.25 \text{ wt\%}$, Mn : 0.40 wt% 以下, P : 0.040 wt% 以下, S : 0.003 wt% 以下, Ni : 40.0 wt% 以下, 16.0 wt% $\leq \text{Cr} \leq 26.0 \text{ wt\%}$, 2.0 wt% $\leq \text{Mo} \leq 8.0 \text{ wt\%}$, 0.005 wt% $\leq \text{A} \leq 0.100 \text{ wt\%}$, 0.10 wt% $\leq \text{N} \leq 0.30 \text{ wt\%}$ で、残部は Fe および不可避の不純物からなり、かつ、下記(1)式を満足することを特徴とする腐食性の有機酸と高濃度塩分を含有する醤油製造プラント用ステンレス鋼である。



(式中 Cr, Mo, N は各成分の含有量 (wt%) を示す)

本発明の第 2 の発明における要旨は、第 1 の発明のステンレス鋼において、Mg : 0.0005 wt% 以下, Ca : 0.0010 wt% 以下で、且つ、下記(2)式を満足し、鋼中酸化物系介在物中の $\text{CaO} + \text{MgO}$ の重量比率を 20% 以下にすることを特徴とする腐食性の有機酸と高濃度塩分を含有する醤油製造プラント用オーステナイトステンレス鋼である。



(式中 Si, Al, Mg は各成分の含有量 (wt%) を示す)。

第 1 または第 2 の発明のステンレス鋼において、 $0.1 \text{ wt\%} \leq \text{Cu} \leq 1.0 \text{ wt\%}$, $0.01 \text{ wt\%} \leq \text{W} \leq 1.0 \text{ wt\%}$, $0.01 \text{ wt\%} \leq \text{Co} \leq 1.0 \text{ wt\%}$ の

うち 1 種または 2 種以上をさらに含有することが好ましく、更に、 $0.001 \text{ wt\%} \leq \text{B} \leq 0.010 \text{ wt\%}$ を含有することが好ましい。

[0007]

【発明の実施の形態】本発明のステンレス鋼は、上述の通り、(i) 所定の化学成分とそれらの適正含有量範囲、(ii) 耐食性向上に特に寄与する Cr, Mo, N の関係、(iii) 鋼中介在物組成とこれらを構成する A 1, Si, Ca, Mg の適正含有量範囲から構成されるが、以下、この発明の基礎となった実験結果について説明する。

[0008] 実験 1

本発明者らはまず、発酵過程を有し、アミノ酸や乳酸等の有機酸がその過程にて生成する醤油製造プラントの環境が、そのような有機酸が存在しない場合に対してどのように異なるかを検討した。実験には市販の 2 mm 厚さの SUS 316 L を供試材として用い、80 mm × 25 mm × 2 mm と 60 mm × 20 mm × 2 mm に切断した 2 枚の試片を重ね合わせ、スポット抵抗溶接を 4 点施し、溶接すきま付き腐食試験片を作製した。通常の醤油は数多くの有機酸を含有するが、系の単純化を図るために、発酵過程で生成する代表的有機酸であるアミノ酸の一種のグルタミン酸とアスパラギン酸、及びアミノ酸ではないが乳酸とクエン酸、酢酸を添加した以下に示す 4 種類の試験溶液を用意した。

1-①：17% 食塩水

1-②：17% 食塩水 + 1% グルタミン酸

1-③：17% 食塩水 + 1% グルタミン酸 + 1% 乳酸

1-④：17% 食塩水 + 1% グルタミン酸 + 1% アスパラギン + 1% 乳酸 + 0.2% クエン酸 + 0.15% 酢酸

この 4 種類の試験溶液を 35 °C に保持し、それぞれに上述の試験片を 1 ヶ月間浸漬した。浸漬終了後、スポット抵抗溶接により形成された溶接ナゲット部の中心を通るように切断機で切断し、その断面を光学顕微鏡により観察し、すきま腐食深さ及び応力腐食割れ長さを評価した。その結果を表 1 に示すが、食塩を単独で含有する溶液 (1-①) で発生する腐食はすきま腐食のみであるに対し、アミノ酸であるグルタミン酸が含まれる溶液 (1-②) では、すきま腐食の他に応力腐食割れが発生することが認められた。一方、アミノ酸ではないがキレート構造を有する乳酸がグルタミン酸と共に含まれる溶液 (1-③) では、すきま腐食や応力腐食割れの深さや長さが増大することが認められた。更に、食塩に様々な有機酸が複合的に含まれる溶液 (1-④) では、腐食が頭著に増大することも確認された。以上の結果より、発酵過程によりアミノ酸や乳酸等の有機酸が生成する高濃度食塩含有醤油製造プラント内の環境は、同じ高濃度食塩を含有してもこれら有機酸が存在しない環境に比べ、腐食性は著しく増大することがわかった。

[0009]

[表1]

試験溶液	含有成分	最大すきま腐食深さ	最大応力腐食割れ長さ
1-①	17%食塩	14.5 μm	-
1-②	17%食塩 + 1%グルタミン酸	15.5 μm	26.5 μm
1-③	17%食塩 + 1%グルタミン酸 + 1%乳酸	39.0 μm	45.0 μm
1-④	17%食塩 + 1%グルタミン酸 + 1%アスパラギン酸 + 1%乳酸 + 0.2%クエン酸 + 0.15%酢酸	70.0 μm	71.0 μm

【0010】実験2

このような有機酸による腐食性増大のメカニズムを探るために、本発明者らは有機酸を含有する高濃度食塩水に長期間浸漬したSUS316Lの表面分析と、その溶液中での電気化学的測定を実施した。具体的には、

2-①：17%食塩水

2-②：17%食塩水 + 1%グルタミン酸

2-③：17%食塩水 + 1%乳酸

の3種類の試験溶液を調製し、これらを35°Cに保持して、エメリーペーパー400番で湿式研磨したSUS316L平板試験片を1週間浸漬し、その表面の不動態皮膜構造をオージェ電子分光分析装置（以下AESと記す）にて解析した。また同じ浸漬後の試験片表面を走査電子顕微鏡（以下SEMと記す）にて観察した。更には1週間の浸漬期間中における各試験片の自然浸漬電位を、飽和カロメルを参照電極として測定した。なお、この自然浸漬電位の測定前は、予め各試験溶液に空気を24時間吹き込み、溶存酸素が飽和状態になるようにした。初めに各溶液に1週間浸漬した後の試験片表面のAES分析結果を図1に示す。なお図1はAES加速度電圧を1kVとして深さ方向に表面不動態皮膜構成元素を分析し、不動態皮膜の強さの指標となる[Cr]/[Cr] + [Fe]として整理した数値を示す。ここで[Cr]、[Fe]はそれぞれの原子%を表し、この指標が高いほど不動態皮膜が強い、即ち耐食性が良好なことを示唆する。図1から明らかなように、17%食塩水（2-①）、あるいは17%食塩水に1%乳酸を添加した溶液（2-③）では、表面不動態皮膜構造に違いは認められないが、17%食塩水に1%グルタミン酸を添加した溶液（2-②）では、2-①や2-③に比べ最表層部における[Cr]/[Cr] + [Fe]の値が低下していることが認められた。これはグルタミン酸が不動態皮膜を劣化させる働きをしていることを示唆している。また各溶液中の自然浸漬電位測定結果を図2に示すが、溶液2-①や2-③では測定開始からの自然浸漬電位の変化は僅かである

が、グルタミン酸を含有する溶液2-②では開始直後から急激に自然浸漬電位が低下することが認められた。以上のことより、有機酸の中でもアミノ酸であるグルタミン酸は還元剤として作用し、その結果、表面不動態皮膜を不安定にすることが知見された。

【0011】一方、各溶液への1週間浸漬後の試験片表面をSEMで観察したところ、溶液2-①や2-②では浸漬前と変化がないが、乳酸を含有する溶液2-③のみ微小孔が表面に形成されていることが認められた。この部分は元々介在物が存在していた所であるが、詳細な観察の結果、同じ介在物でもAl₂O₃あるいはSiO₂を主体とした介在物は浸漬後も存在しているが、CaOやMgO含有比率が高い介在物は選択的に溶け落ちていることが判明した。このメカニズムとして、乳酸はキレート構造を有しているため、これと親和力の強いCaやMgと優先的に反応し、結果的にCaOやMgO系介在物を選択的に溶解させ、すきま腐食や応力腐食割れの起点となるものと考えている。従って以上の理由により、有機酸の中でもキレート構造を有する乳酸やクエン酸等が腐食性を増大させていること、またCaOやMgOが主成分の介在物が存在すると耐食性が劣化することが知見された。

【0012】実験3

以上、有機酸が存在する高濃度食塩含有醤油製造プラン環境の特異性、及び有機酸が不動態皮膜の劣化、あるいはCaO、MgOを主体とする介在物を選択的に溶解させることで腐食性を増大させるメカニズムについて述べたが、次に本発明者らは、このような環境において良好な耐食性を示し、適用可能なステンレス鋼の成分組成を見出すため、以下の実験を実施した。C: 0.008~0.035wt%, Si: 0.02~0.24wt%, Mn: 0.13~0.34wt%, P: 0.017~0.034wt%, S: 0.001~0.003wt%, Ni: 6.44~34.83wt%, Cr: 16.51~25.12wt%, Mo: 2.06~7.47wt%

9

t%、Cu:0.01~0.86wt%、W:0.01~0.73wt%、Co:0.01~0.75wt%、Al:0.006~0.092wt%、N:0.02~0.30wt%、Ca:0.0001~0.0052wt%、Mg:0.0001~0.0018wt%、B:0.0001~0.0036wt%の組成範囲で、しかも鋼中酸化物系介在物中のCaO+MgOの重量比率が様々な比率となるステンレス鋼を大気溶解炉によって溶製し、インゴットを得た。これに1250°C、8時間の鋼塊熱処理、鍛造、冷間圧延及び1150°C、30分加熱後水冷する溶体化処理を施して、厚さ2mmの冷延板を作製した。次いで、2mm冷延板から上述の実験1と同様に試験片を採取し、スポット抵抗溶接により溶接すきま付き試験片を作製した。腐食試験は、約17%の食塩を含有する発酵調味料である醤油を試験溶液とし、これを35°Cに保持し、上述の試験片を5ヶ月間浸漬した。浸漬後、溶接ナゲット部中心を通るように切断し、光学顕微鏡にて断面観察を行い、すきま腐食、あるいは応力腐食割れの発生状況を評価した。なお、何れの腐食が生じても評価はXとし、まったく腐食が生じなかった材料を○とした。

【0013】図3に鋼中酸化物系介在物中のCaO+MgOの重量比率が20%以下の材料と、それ以上になる材料とに分け、それに対する腐食試験結果を示す。なお図3の横軸には、合金成分内の、耐食性への寄与が大きいCr、Mo、Nを取り上げ、その寄与の程度から各元素がほぼ等価となるように重み付けした総量Cr+3.3Mo+2.0N(但しCr、Mo、Nは各成分元素の含有量(wt%))を示してある。この図3より、酸化物系介在物中のCaO+MgOの重量比率が20%以上の場合、Cr+3.3Mo+2.0Nの値が4.4を超えて初めて腐食が発生しなくなるのに対し、CaO+MgOの重量比率が20%以下になるとCr+3.3Mo+2.0Nの値が3.8以上で腐食が発生しなくなることが認められた。Cr+3.3Mo+2.0Nの値が大きいほど耐食性が良好になるのは自明であるが、その分高価な元素を合金中へ添加しなければならず、コストの上昇に繋がる。しかしながら酸化物系介在物組成をCaO+MgOの重量比率で20%以下になるように制御することで、耐食性に必要なCr+3.3Mo+2.0Nの下限値を下げられることが判明した。但し、このような制御を行ってもCr+3.3Mo+2.0Nの指標は少なくとも3.8以上なければ高濃度食塩と有機酸を含有する醤油製造プラントで材料に腐食が発生する可能性があることが示された。統いて本発明者らは、鋼中酸化物系介在物中のCaO+MgOの重量比率が20%以下になるように安定して制御するための研究を重ねた結果、溶解炉のレンガ等から混入するCa、Mgを考慮し、脱酸材成分であるSi、Alの含有量をある範囲にすれば上述の比率が達成できることが判明した。即ち、図4に示す如く、

10

Si、Alの含有量をそれぞれ0.01~0.25wt%、0.005~0.100wt%の範囲内で、且つCaとMg含有量との関係がSi+Al=100(Ca+Mg)≥0を満足すれば、介在物中のCaO+MgOの重量比率を安定的に20%以下にすることが可能であることを見出した。以上のように、Cr、Mo、N、及びSi、Alの成分範囲と介在物の組成を制御することで、高濃度食塩と有機酸を含有する醤油製造プラントで耐食性の良好なオーステナイトステンレス鋼を提供できることの知見を得た。

【0014】次に各成分の限定理由を以下に説明する。
C:0.05wt%以下
Cは特に溶接時に銳敏化を誘発し耐食性を低下させる元素であるので少ない方が望ましいが、極端に低減させることは強度の低下を招くと共に製造コストが増加する。Cの含有量は0.05wt%までは許容できるのでこの値を上限値とした。

Si:0.01~0.25wt%

Siは脱酸のために有効な元素であり、特に鋼中酸化物系介在物中のCaO+MgO比率を下げてAlと共に酸化物系介在物の主体を構成するために必須な元素であるので0.01wt%以上の添加が必要である。しかしながら過剰の添加はその効果が飽和すると共に、延性的の低下や強度の上昇を招き、更には σ 相や χ 相などの金属間化合物の析出を助長して耐食性を劣化させるため、0.25%以下にする必要がある。望ましくは0.20%以下、より望ましくは0.10%以下が良い。

Mn:0.40wt%以下

Mnは σ 相や χ 相などの金属間化合物の析出を抑制する上で、また耐食性劣化を抑えるため極力低減させる必要のある元素であり、そのためには0.40%以下にする必要がある。望ましくは0.30%以下、より望ましくは0.20%以下が良い。

P:0.040wt%以下

Pは不純物として不可避的に混入する元素であり、結晶粒界に偏析し易く耐食性及び熱間加工性の観点からは少ない方が望ましい。しかしながら、Pの含有量を極端に低減させることは製造コストの増加を招く。Pの含有量は0.040wt%までは許容できるのでこの値を上限値とした。ただし、望ましくは0.030wt%以下が良い。

【0015】S:0.003wt%以下

SはPと同様に不純物として不可避的に混入する元素であり、結晶粒界に偏析し易く耐食性及び熱間加工性の観点からは少ない方が望ましい。特に、0.003wt%を超えて含有するとその有害性が顕著に現れるので、含有量を0.003wt%以下とした。ただし、望ましくは0.002wt%以下が良い。

Ni:40.0wt%以下

Niは σ 相や χ 相などの金属間化合物の析出を抑制する

上で有効な元素であり、また組織をオーステナイトにする場合には必須な元素である。更には耐応力腐食割れ向上にも効果のある元素であるが、その含有量が40.0 wt%を上回ると熱間加工性の劣化や熱間変形抵抗の増大を招く。よって、Niの含有量は40.0 wt%以下とした。なお、Niの含有量は18.0~30 wt%であることが好ましく、24.0~26 wt%であればさらに好ましい。

Cr : 16.0 wt%≤Cr≤26.0 wt%

Crは耐すきま腐食性を向上させるのに有効な元素であり、その効果を得るためにには16.0 wt%以上含有する必要がある。しかしながら、26.0 wt%を超えて含有すると σ 相や χ 相などの金属間化合物の形成を助長し、かえって耐すきま腐食性を劣化させてるので、16.0 wt%~26.0 wt%とした。なお、Crの含有量は20.0 wt%以上であることが好ましく、22.0 wt%以上であればさらに好ましい。

[0016] Mo : 2.0 wt%≤Mo≤8.0 wt%
Moも耐すきま腐食性を向上させるのに有効な元素であり、その効果を得るためにには2.0 wt%以上含有する必要がある。しかしながら、8.0 wt%を超えて含有すると、金属間化合物の析出を助長し、耐食性を逆に劣化させてしまうので、2.0 wt%~8.0 wt%とした。なお、Moの含有量は3.0 wt%以上であることが好ましく、5.0 wt%以上であればさらに好ましい。

Al : 0.005 wt%≤Al≤0.100 wt%

Alは強力な脱酸剤であり、実験3に示した通り、特に鋼中酸化物系介在物中のCaO+MgO比率を下げ、Siと共に酸化物系介在物の主体を構成させるためには積極的に添加する必要があるが、0.10 wt%を超えて含有させるとその効果が飽和すると共に、金属間化合物の析出を助長させてるので、その含有量を0.10 wt%以下とした。

N : 0.10 wt%≤N≤0.30 wt%

NはCr、Moと同様に耐すきま腐食性を向上させるとともに、金属間化合物の析出を抑制する有効な元素であり、その効果を得るためにには、0.10 wt%以上含有させる必要がある。しかしながら、0.30 wt%を超えて含有すると、熱間変形抵抗が極めて上昇して熱間加工性を阻害するので、Nの含有量は0.10 wt%~0.30 wt%とした。なお、Nの含有量は0.15 wt%以上であることが好ましい。

Mg : 0.0005 wt%以下

Mgは通常鋼中酸化物系介在物中に不可避的に含まれるものであるが、実験3の結果から明らかなように、耐食性の観点から0.0005 wt%以下にする必要がある。即ち0.0005 wt%を超えるとキレート構造を有する有機酸に可溶な介在物を形成し易くなり、耐食性劣化を招く。

[0017] Ca : 0.0010 wt%以下

CaもMgと同様、鋼中酸化物系介在物中に不可避的に含まれるものであるが、実験3の結果から明らかなように、耐食性の観点から0.0010 wt%以下にする必要がある。即ち0.0010 wt%を超えるとキレート構造を有する有機酸に可溶な介在物を形成し易くなり、耐食性劣化を招く。

Cu : 0.01~1.0 wt%

W : 0.01~1.0 wt%

10 Co : 0.01~1.0 wt%

本発明では、上記成分に加えて、0.01 wt%≤Cu≤1.0 wt%、0.01 wt%≤W≤1.0 wt%、0.01 wt%≤Co≤1.0 wt%の1種または2種以上を含有することができる。これら元素は一般的な耐食性の向上に有効であるが、その効果を得るためにには0.01 wt%以上含有させる必要がある。一方、1.0 wt%を超えて含有すると熱間加工性を阻害するので、それぞれの含有量を0.01 wt%~1.0 wt%とした。

20 B : 0.001≤B≤0.010 wt%

本発明では、上記成分に加えて、0.001≤B≤0.010 wt%を含有することができる。Bは熱間加工性の向上に極めて有効であるが、0.001 wt%以下ではその効果が少なく、0.010 wt%を上回ると逆に熱間加工性が劣化する。よって、Bの含有量は0.001 wt%~0.010 wt%とした。

Cr + 3.3 Mo + 20 N ≥ 38

[0018] 本発明においてCr、Mo、Nを次の関係式

30 Cr + 3.3 Mo + 20 N ≥ 38

(但しCr、Mo、Nは各成分元素の含有量(wt%)に限定した理由は、実験3の結果から明らかなように、Cr + 3.3 Mo + 20 Nが38を下回ると、本発明の主要な構成要素である鋼中酸化物系介在物中のCaO+MgOの重量比率をSi、Al、Ca、Mg含有量の最適化により制御しても、高濃度食塩と有機酸を含有する醤油製造プラントで十分な耐食性を有さないためである。なお、Cr + 3.3 Mo + 20 Nは40以上であることが好ましく、44以上であればさらに好ましい。鋼中酸化物系介在物中のCaO+MgOの重量比率を20%以下

40 Si + Al - 100 (Ca + Mg) ≥ 0

本発明において、鋼中酸化物系介在物中のCaO+MgOの重量比率を20%以下とし、且つ、Si、Al、Ca、Mgを次の関係式

Si + Al - 100 (Ca + Mg) ≥ 0

(但しSi、Al、Ca、Mgは各成分元素含有量(wt%)に限定した理由は、実験3の結果から明らかなように、これらを満たさないと高濃度食塩と有機酸を含有する醤油製造プラントで十分な耐食性を有さないため

50 有する醤油製造プラントで十分な耐食性を有さないため

である。なほ、本発明では、鋼中の全ての酸化物系介在物が SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO の単独、あるいは複合酸化物である必要はなく、どのような介在物でも単に $\text{CaO} + \text{MgO}$ 比率が20%以下であることを満たせばよい。当然の如くその他の酸化物が単独、あるいは上述の酸化物と共に複合酸化物を形成する場合もある。その他の酸化物としては MnO 、 FeO 、 TiO_2 等が考えられる。

【0019】

【実施例及び比較例】次に本発明を以下に示す実施例に基づいて説明する。なおここでは上述の実験3で示した各種成分鋼も併せて記す。まず、表2及び表3に示す成分組成を有する本発明鋼、及び比較鋼を、大気溶解炉によって溶製しインゴットを得た。これに1250°C、8時間の鋼塊熱処理、鍛造、冷間圧延、及び1150°C、30分加熱後水冷する溶体化処理を施して、厚さ2mmの冷延板を作製した。次いで2mm冷延板から80mm×25mm×2mm、60mm×20mm×2mmの2枚の試片を採取して、エメリー紙400番にて湿式研磨、脱脂後、スポット抵抗溶接により溶接すきま付き試験片を作製した。腐食試験は、約17%の食塩を含有する発酵調味料である醤油を試験溶液とし、これを35°Cに保持して試験片を5ヶ月間浸漬した。浸漬終了後、スポット溶接により形成されたナゲット部の中心を切断し、そのすきま部の断面を光学顕微鏡により観察して、すきま腐食あるいは応力腐食割れの発生状況を評価した。ここで何れの腐食も発生せず良好な耐食性を示した材料を○印、また何れか、あるいは両方の腐食が発生した材料を×印として耐食性を評価した。その結果を表2に示す。表2にはCr+3.3Mo+20N、及び $\text{Si}+\text{Al}-100$ ($\text{Ca}+\text{Mg}$)の指標、更には鋼中酸化物系介在物中の平均 $\text{CaO}+\text{MgO}$ 重量比率(%)も併せて示すが、 $\text{Cr}+3.3\text{Mo}+20\text{N} \geq 38$ で、且つ $\text{Si}+\text{Al}-100$ ($\text{Ca}+\text{Mg}$) ≥ 0 であり、更には介在物中の $\text{CaO}+\text{MgO}$ の重量比率が20%以下である本発明鋼は、このような高濃度食塩と有機酸を含有する醤油環境において腐食の発生がなく、比較鋼に比べて優れた耐食性を有する材料であることがわかる。

【0020】

【表2】

No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Ca	Mg	Cu	W	B	C	B	
1	0.035	0.12	0.23	0.024	0.001	15.17	16.51	4.77	0.013	0.29	0.003	0.0002	-	-	-	-	
*	2	0.011	0.11	0.13	0.022	0.001	18.45	19.37	5.83	0.038	0.12	0.007	0.0001	-	-	-	
3	0.008	0.02	0.18	0.019	0.001	18.64	20.26	6.09	0.022	0.21	0.006	0.0002	-	-	-	-	
4	0.009	0.23	0.20	0.020	0.002	19.31	20.41	6.24	0.041	0.23	0.002	0.0002	0.71	-	-	-	
完	5	0.011	0.20	0.18	0.020	0.001	24.56	20.97	6.05	0.019	0.22	0.002	0.0001	-	-	-	-
6	0.010	0.18	0.26	0.021	0.001	24.98	21.02	6.76	0.026	0.20	0.003	0.0001	0.32	-	-	-	
7	0.010	0.24	0.20	0.019	0.001	29.23	23.03	7.47	0.044	0.22	0.009	0.0002	-	-	-	-	
明	8	0.006	0.09	0.21	0.018	0.001	25.83	23.13	5.34	0.052	0.19	0.003	0.0004	-	-	-	-
9	0.007	0.06	0.20	0.020	0.001	25.78	23.31	5.53	0.017	0.20	0.004	0.0003	-	-	-	-	
10	0.009	0.13	0.20	0.017	0.002	24.57	20.14	6.18	0.019	0.22	0.006	0.0002	0.86	-	-	0.0041	
解	11	0.009	0.21	0.21	0.019	0.001	25.93	22.87	5.72	0.023	0.19	0.008	0.0005	-	-	-	-
12	0.010	0.17	0.17	0.022	0.001	25.11	20.63	6.02	0.034	0.22	0.001	0.0003	-	-	-	0.75	
13	0.011	0.18	0.38	0.034	0.003	24.89	26.84	2.05	0.053	0.30	0.003	0.0002	-	-	-	-	
14	0.009	0.23	0.23	0.019	0.001	6.55	24.60	3.22	0.035	0.17	0.004	0.0002	-	-	-	0.0017	
15	0.010	0.20	0.34	0.020	0.001	6.76	25.12	3.41	0.029	0.16	0.005	0.0001	-	-	-	0.34	
16	0.013	0.18	0.22	0.018	0.003	10.81	16.78	2.13	0.046	0.02	0.008	0.0002	-	-	-	-	
比	17	0.010	0.17	0.19	0.019	0.002	15.64	18.13	3.95	0.008	0.15	0.036*	0.0004	-	-	-	-
較	18	0.011	0.24	0.16	0.019	0.001	13.67	19.24	3.55	0.016	0.06	0.009	0.0002	-	-	-	-
解	19	0.012	0.17	0.20	0.018	0.001	25.46	20.74	5.02	0.009	0.15	0.036*	0.0004	-	-	-	-
解	20	0.011	0.25	0.19	0.020	0.001	24.95	20.87	5.37	0.026	0.17	0.052*	0.0018*	-	-	-	-
解	21	0.010	0.14	0.20	0.020	0.001	24.64	24.26	2.31	0.037	0.26	0.006	0.0003	-	-	-	-
解	22	0.008	0.21	0.18	0.017	0.001	6.44	24.72	3.16	0.037	0.17	0.018*	0.0009*	-	-	-	-

表中の数値は、wt%であり、横部は鉄であることを示す。

【0021】

【表3】

	N α	Cr+3.3Mo +20N	Si+Al -100(Ca+ Mg)	介在物中の CaO+MgO 比率(%)	醤油中での 腐食試験結果
本 発 明 範 囲	1	38.05	0.082	15.1	○
	2	41.01	0.068	12.6	○
	3	44.56	0.032	13.5	○
	4	45.60	0.231	<0.1	○
	5	45.34	0.189	0.2	○
	6	47.33	0.166	1.6	○
	7	52.08	0.174	2.5	○
	8	44.55	0.072	18.3	○
	9	45.56	0.007	16.2	○
	10	44.93	0.069	9.4	○
	11	45.55	0.103	11.8	○
	12	44.90	0.164	4.0	○
	13	39.63	0.193	3.2	○
	14	38.63	0.205	<0.1	○
	15	39.57	0.169	6.8	○
比 較 鋼	16	24.21*	0.086	14.9	×
	17	34.26*	-0.002*	25.3	×
	18	32.19*	0.146	6.0	×
	19	40.31	-0.221*	36.3	×
	20	41.99	-0.424*	95.1	×
	21	37.09*	0.087	10.2	×
	22	38.55	-0.081*	23.7	×

*は本発明範囲外であることを示す。

*【0022】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のステンレス鋼では、Cr、Mo、Nの総量に独自の重み付けをして所定以上とし、しかもSi、Al、Ca、Mgを所定範囲内にして鋼中酸化物系介在物の組成を制御しているので、食品プラント、特に高濃度食塩と発酵過程で生成する有機酸を含有する醤油に対し優れた耐食性を有するステンレス鋼を開発することができた。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】 試験溶液中に1週間浸漬した試験片表面のAES分析結果を示したグラフである。

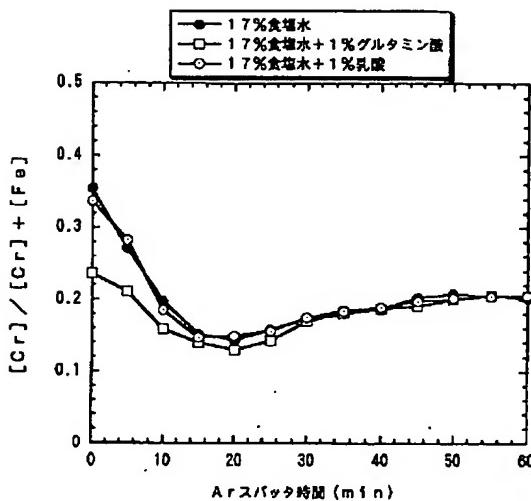
【図2】 試験溶液中に試験片を浸漬したときの自然浸漬電位の経時変化を示したグラフである。

【図3】 関係式Cr+3.3Mo+20N及び介在物中のCaO+MgO比率と腐食試験における腐食の有無を示したグラフである。

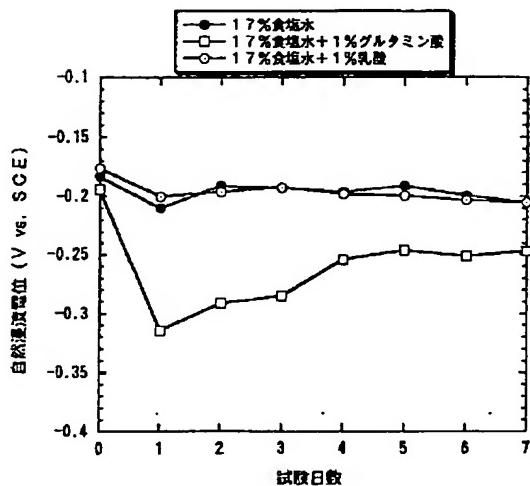
【図4】 関係式Si+Al-100(Ca+Mg)と介在物中のCaO+MgO比率の関係を示したグラフである。

*20

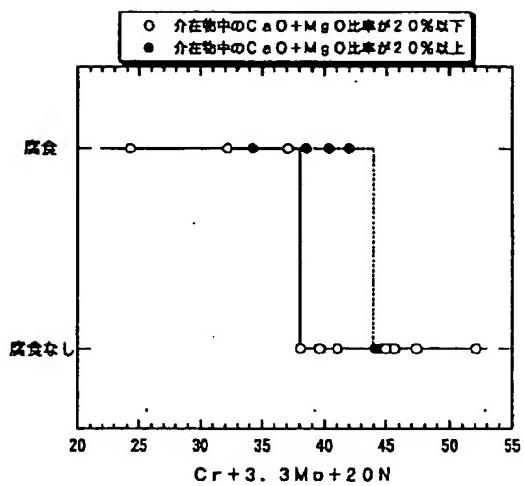
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

